



①9 **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Off nlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 44 329 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:  
**C 02 F 1/467**

②1 Aktenzeichen: 198 44 329.3  
②2 Anmeldetag: 28. 9. 1998  
④3 Offenlegungstag: 30. 3. 2000

**DE 198 44 329 A 1**

⑦1 **Anmelder:**  
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE;  
Schellbach, Winfried, Dipl.-Ing., 07548 Gera, DE  
  
⑦4 **Vertreter:**  
Rothenburger, M., Dipl.-Ing., Pat.-Ass., 07743 Jena

⑦2 **Erfinder:**  
Bossert, Jörg, Dr.-Ing.habil., 07616 Bürgel, DE;  
Schellbach, Winfried, Dipl.-Ing., 07545 Gera, DE

⑤6 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
zu ziehende Druckschriften:**

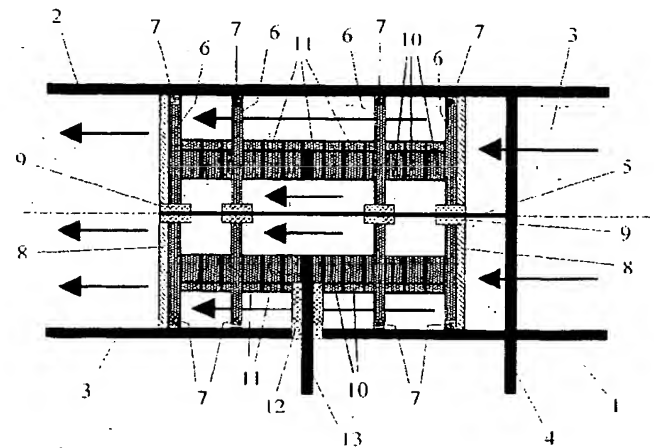
DE 34 28 582 A1  
DE 33 39 566 A1  
DE 30 14 130 A1  
DE 29 28 911 A1  
US 53 76 240 A  
EP 01 75 123 B1  
EP 08 23 400 A1  
EP 03 32 951 A2  
EP 03 22 478 A1  
WO 97 11 908 A1

JP Patent Abstracts of Japan:  
10113665 A;  
09029257 A;

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 **Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von mit Mikroorganismen und Schadstoffen belasteten Flüssigkeiten**

⑤7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von mit Mikroorganismen und Schadstoffen belasteten Flüssigkeiten und wird zur Reinigung und biologischen Entkeimung dieser Wässer angewendet. Spezielle Einsatzgebiete ergeben sich durch eine Prozeßsteuerung des Verfahrens sowie die Anwendung in Kreislaufsystemen, beispielsweise in offenen Kühlwasserkreisläufen mit biologischer Belastung.  
Aufgabe war es, die Flüssigkeiten auch in großen Mengen zuverlässig, mit hoher Ausbeute und reproduzierbar zu reinigen, wobei das Behandlungsverfahren möglichst aufwandgering, universell anwendbar sowie in weiten Grenzen beeinflussbar und auf die jeweils gegebenen Einsatzbedingungen und -voraussetzungen anpaßbar ist und die Vorrichtung eine hohe Lebenserwartung sowie chemisch-physikalische Beständigkeit bei ihrer Anwendung aufweist.  
Erfindungsgemäß werden als Anode für die elektrokatalytische Anreicherung von atomarem Sauerstoff in der Flüssigkeit kaskadierbare ring- bzw. scheibenförmige Anodenelemente (10) aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik verwendet, die eine geeignete Porosität aufweisen und dadurch gleichzeitig mit der Elektrokatalyse die Flüssigkeit (3) ggf. im Zusammenwirken mit weiteren Siebelementen (6, 7, 8) filtrieren. Mehrere solche Filtrieroxidationseinheiten (1) können, insbesondere für Prozeßsteuer- und Kreislaufsysteme kaskadiert bzw. parallel betrieben werden.



**DE 198 44 329 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung von mit Mikroorganismen und Schadstoffen belasteten Flüssigkeiten und wird angewendet zur Reinigung und biologischen Entkeimung dieser Wässer.

Es gibt bereits eine Reihe von Veröffentlichungen, welche die desinfizierende und entkeimende Wirkung der Elektrolyse beschreiben (beispielsweise EP 0 175 123 B1, DE 34 28 582 A1, SU 1 583 361). Hierbei treten eine Reihe von Wirkungsmechanismen auf, die in ihrer Behandlungswirkung bislang nicht getrennt voneinander quantifiziert werden konnten. Ein wesentlicher Effekt wird dabei der Bildung von Sauerstoffradikalen (z. B. WO 97/11908) zugeschrieben, die auch, wie bei der Zugabe von Ozon (EP 0 577 871 A1) zu einer Desinfektion, zur Entgiftung, zur Flockung sowie zu einer Beeinflussung der Kalkabscheidung (WO 97/11908, WO 85/01965) führt. Auch eine direkte Oxidation der Keime durch Elektronenentzug bei Kontakt mit der Anodenfläche der Elektrode und die indirekte Oxidation der Keime durch naszierenden Sauerstoff (EP 0 175 123) werden genannt.

Ein in der Elektrolyse häufig verwendetes Metall ist Titan, welches aufgrund seiner Affinität zu Sauerstoff in der Umgebungsluft eine dünne passivierende Schicht von Titanoxid aufweist. Titanoxid als Keramik oder keramische Schicht wird in vielen chemischen Prozessen als Katalysator verwendet. So schreiben die meisten der oben angeführten Schutzrechtsveröffentlichungen auch in dieser Anwendung dem Titanoxid eine katalytische Wirkung zu, die durch Zugabe verschiedener Elemente noch gesteigert werden soll. So werden insbesondere die Zugabe von Rutheniumdioxid ( $\text{RuO}_2$ ) empfohlen (SU 1 583 361), die Bildung von Kalzium- oder Magnesiumtitanaten gefordert (FR 2 697 950 A1) und eine Zugabe von Iridium und Kobalt (WO 97/11908) beschrieben.

Alle diese Verfahren beruhen jedoch darauf, daß auf dem Metall Titan eine Schicht aufgebracht wird, die Titanoxid enthält. Lediglich in der Veröffentlichung WO 85/01965 wird, allerdings für eine unpolare Elektrode zu anderen (elektrochemischen) Zwecken, insbesondere für eine Elektrolotation, auf ein Edelmetall eine unterstöchiometrische Titanoxidverbindung ( $\text{TiO}_{2-x}$ ) aufgebracht. In der Schutzrechtsveröffentlichung EP 0 175 123 werden Titan, aktiviertes Titan, sowie Platin, Iridium und Ruthenium erwähnt, wobei allerdings die zu entkeimenden Mengen sehr gering sind (wenige Liter/Tag).

Auch bei der Schutzrechtsveröffentlichung DE 34 28 582 wird zur Erzeugung von Hydroxylradikalen bevorzugt Elektroden aus Titan, Niob, Tantal und Zirkonium bzw. deren Legierungen verwendet, die allerdings mit Bleioxid oder Manganoxyd beschichtet sind.

Die besagten Schichten bringen jedoch hinsichtlich der Haftung auf einem Substrat erhebliche Probleme mit sich. Wird die Schicht beispielsweise durch mechanische Belastung beschädigt, was bei der Anwendung relativ schnell passieren kann, kommt das Substrat selbst mit der zu behandelnden Flüssigkeit in Kontakt, und wird von dieser, ggf. sogar bis zur Auflösung, angegriffen. Bei den Technologien zur Aufbringung der Schichten, Flamms- oder Plasmaspritzen (WO 85/01965), sowie bei der direkten Oxidation (WO 97/11908) sind poröse, gegebenenfalls rissige Schichten nicht auszuschließen bzw. nicht zu vermeiden, die erstens mechanisch nicht sehr belastbar sind, zweitens das Substrat nicht sicher gegen den Elektrolyten abdichten und drittens schwierig reproduzierbar meßbare physikalische Eigenschaften aufweisen. Weiterhin sind die verwendeten Metallsubstrate relativ teure Materialien und eine Beschichtung

stets ein zusätzlicher und damit kostenintensiver Verfahrensschritt.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die desinfizierende Wirkung, die Flockung und die Beeinflussung der Kalkabscheidung der elektrokatalytischen Wirkung des Titanoxids zugeschrieben wird. Die aufgeführten Publikationen unterscheiden sich vom Grundsatz lediglich darin, wie ein Zellaufbau mit einer Titandioxid enthaltende Schicht als Anode mit elektrischem Strom versorgt werden kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit Mikroorganismen und/oder Schadstoffen belastete Flüssigkeiten auch in großen Mengen zuverlässig, mit hoher Ausbeute und reproduzierbar zu reinigen, wobei das Behandlungsverfahren möglichst aufwandgering, universell anwendbar sowie in weiten Grenzen beeinflussbar und auf die jeweils gegebenen Einsatzbedingungen und -voraussetzungen anpaßbar ist und die Vorrichtung eine hohe Lebensdauer sowie chemisch-physikalische Beständigkeit aufweist.

Erfindungsgemäß durchströmt die zu behandelnde Flüssigkeit ein vorzugsweise rohrförmiges Gefäß, dessen Gefäßwand und ggf. ein Rohrmittelleiter für eine elektrokatalytische Behandlung der Flüssigkeit mit einem negativen elektrischen Potential und dessen Anode aus mindestens einem strömungs- und drucksicher im Gefäß angeordneten ring- bzw. scheibenförmigen Anodenelement aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik mit dem entsprechenden anodischen Spannungspotential beaufschlagt sind. Dieser Elektrodenaufbau führt zu inhomogenen Feldern mit hohen Felddichten, die senkrecht zur Fließrichtung der zu behandelnden Flüssigkeit verlaufen, woraus eine effiziente Durchdringung und Oxidation resultiert. Zusätzlich zu der durch die Elektrokatalyse hervorgerufenen Anreicherung von atomarem Sauerstoff in der Flüssigkeit wird diese durch die Anodenanordnung, ggf. im Zusammenwirken mit weiteren Siebelementen, insbesondere Befestigungs-, Halterungs-, und Isolations-elemente für die Anode, gefiltert, so daß das Gefäß eine gleichzeitige Oxidations- und Filtrierung auf die durchströmende Flüssigkeit ausübt. Die Filtrierung wird zweckmäßig durch eine definierte Porosität des mindestens einen Anodenelementes aus Titanoxidkeramik selbst bewirkt. Die Titanoxidkeramik erfüllt somit eine Doppelfunktion, die überraschend gute Behandlungsergebnisse zeigt.

Zum einen ist das Material gegenüber den eingangs genannten und vielfach in der Literatur beschriebenen und auf Substraten aufzubringenden Titanschichten dauerhaft haltbar, unempfindlich gegen abrasive oder korrosive Beschädigung der Anode und dadurch mit hoher Lebenserwartung der Vorrichtung robust und universell anwendbar. Durch geeignete und an sich bekannte Herstellungsverfahren kann eine kompakte unterstöchiometrische Titanoxidkeramik gefertigt werden, die eine ausreichend hohe Leitfähigkeit aufweist, so daß die Keramik selbst als verschleißfeste Elektrode mit ausgezeichneten chemischer und thermischer Beständigkeit verwendet werden kann. Der Einsatz dieses Materials ist daher sowohl in sehr sauren wie auch in sehr basischen Flüssigkeiten möglich, es können beispielsweise salzhaltige oder sonstige chemisch belastete, wie auch abrasiv wirkende Flüssigkeiten (z. B. Schleifemulsionen, Sand- oder sonstige feststoffhaltige Suspensionen), und anderes mehr behandelt werden. Titanoxidkeramik ist außerdem in einer Auswahl genannter Materialeigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit und elektrische Leitfähigkeit, herstellbar, die definierte, konstante und reproduzierbare technisch-physikalische Eigenschaften und damit sehr zuverlässige Anwendungen gestatten.

Zum anderen wird mit der anodischen Titanoxidkeramik neben ihrer elektrokatalytischen Wirkung eine Filtrierung

der Flüssigkeit bewirkt, so daß im selben Behandlungsgang gleichzeitig u. a. Ausfällungen und eventuellen Kristallisationen der durch das Titanoxid hervorgerufenen Elektrokatalyse, wie auch sonstigen Schwebstoffen in der Flüssigkeit, begegnet werden kann.

Die sintertechnologische Herstellung der Keramik ermöglicht eine sehr gute Fertigung poröser Ringe bzw. Scheiben, wobei Maschenweiten beliebiger Größe bis hin zur Ultrafiltration realisiert werden können. Durch an sich bekannte keramische Formgebungsverfahren, wie Pressen, Extrudieren, Spritzgießen, (Druck-) Schliekgießen etc. wird aus dem Ausgangspulver eine Vorformung (Grünling) hergestellt, die gegebenenfalls mechanisch bearbeitet werden kann, z. B. Einbringen von Bohrungen. Auf diese Art und Weise können größere Kanäle eingebracht werden. Hieran schließt sich ein Sinterprozeß oberhalb von 1200°C an. Durch das Einbringen von Opferphasen, wie organische Binder, oder organische Phasen, wie Graphitfasern, können definierte Porenkanäle erzeugt werden, was auch durch die Verwendung von Treibmitteln, wie Wasserstoffperoxid, möglich ist. Mit unterschiedlichen Korn- und Partikelgrößen des Ausgangspulvers läßt sich die Mikroporosität einstellen bis hin zu einem gradierten Gefüge in den Anodenelementen selbst, also einer zunehmend feineren Porosität. Die Aufbringung einer nanoskaligen Schicht, beispielsweise durch die bekannte Sol-Gel-Technik, erlaubt auch die Erzeugung nanoskaliger Porenstrukturen.

Die Anodenelemente aus Titanoxidkeramik können daher mit definiert ausgewählten technischen Parametern (Durchmesser, Stärke, Form, Porosität etc.) im Gefäßrohr kaskadiert werden, so daß sich gezielt auswählbare und auf den jeweiligen Anwendungsfall zugeschnittene technisch physikalische Wirkungen sowohl für die elektrokatalytische als auch filtrierende Behandlung der anfallenden Flüssigkeit bestimmen und durch Austausch von Anodenelementen auch verändern lassen. Damit werden das Verfahren und der Einsatz der Vorrichtung für viele Anwendungen möglich und modifizierbar. Da die Keramik Elemente hochoberflächentabil und strahlungsbeständig sind, können sie problemlos sterilisiert und so auch für Reinstanwendungen eingesetzt werden.

Vorteilhaft ist es, das rohrförmige Gefäß mit der Titanoxidkeramik als Filtrieroxidationseinheit in eine prozeßgesteuerte Anwendung, bei der die Flüssigkeit durch eine oder mehrere Pumpen durch das Gefäß bewegt wird, zu integrieren. Die Pumpleistung und damit die Filtrierwirkung sowie die elektrischen Kennwerte der Titanoxid-Katalyse werden dann in Abhängigkeit der gemessenen Durchflußmenge gesteuert. Auch hier kann das Verfahren durch die definierte Auswahl und die technisch-physikalischen Eigenschaften der Titanoxidkeramik gezielt beeinflusst werden. Dabei sind lösbare Verbindungen bei der konstruktiven Anordnung der Titanoxidkeramik Elemente aus Handhabungs- und Universalitätsgründen zweckmäßig.

Vorteilhaft ist auch eine Anwendung in Kühlwasserkreisläufen, in denen besonders biologische Belastungen auftreten. Die teilweise offen konstruierten Ausführungen und Betriebsweisen bieten für das mikrobiologische Wachstum sehr gute Bedingungen, die je nach Belastung zu großen Problemen bei den Betreibern führen. So verschlechtern sich die Wärmeübergänge an den Plattenaustauschern, die Rohre werden teilweise zugesetzt und neben den generellen gesundheitlichen Risiken entsteht Bio-Korrosion. Zur Verminderung dieser Probleme werden aus technologischen, wirtschaftlichen und materialspezifischen Aspekten verstärkt Mikrobiozide eingesetzt. Die Mikrobiozide hemmen zeitweise je nach Anwendung ein biologisches Wachstum. Der Einsatz von Mikrobiziden ist entsprechend der Konti-

nuität relativ teuer und in seiner Wirksamkeit hinsichtlich Resistenten, der Zugabe eventuell anderer notwendiger Konditionierungsmittel sowie geltenden Umweltschutzgesetzgebungen, begrenzt. Durch Nachschaltung der erfindungsgemäßen Filtrieroxidationseinheit nach dem Kondensatspeicher des Kühlers, sowie einer erzwungenen Kühlwasserkondensatzirkulation, mittels Pumpe und Zirkulationsleitung in den Kondensatspeicher, wird die biologische Belastung ohne Zugabe von Mikrobioziden im Kühlwasser stark vermindert. Die Wirksamkeit der Kühlwasserreinigung hängt von dem Durchsatz bzw. dem Verbrauch des Kühlwasserkondensates ab. Damit eine effiziente Reinigung entsprechend der Menge im Kondensatkühlwasserspeicher realisiert werden kann, wird die Zu- und Abflußwassermenge aktuell mittels Durchflußmengenmesser ermittelt und der Zirkulationsumlauf sowie die Stromstärke durch die Filtrieroxidationseinheit mittels der Steuereinheit geregelt.

Die ständige Zirkulation des Kühlwasserkondensates durch die Filtrieroxidationseinheit kann eine generelle Verminderung der biologischen Belastungen ohne Zugabe von Mikrobioziden ermöglichen. Dadurch werden die Betriebskosten verringert, der manuelle Arbeitsaufwand gesenkt und die Betriebssicherheit der Anlagen erhöht. Es können prinzipiell auch mehrere Filtrieroxidationseinheiten parallel betrieben bzw. kaskadiert werden.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Es zeigen:

**Fig. 1** rohrförmiges Gefäß als Filtrieroxidationseinheit mit Ringen aus Titanoxidkeramik als Anode und zur Filtrierung.

**Fig. 2** Filtrieroxidationseinheit als Kreislauflsystem mit Prozeßsteuerung.

**Fig. 3** Beispiele für die geometrische Ausbildung der Ringe aus Titanoxidkeramik.

In **Fig. 1** ist eine Filtrieroxidationseinheit als Schnittdarstellung abgebildet, die aus einem zylindrischen Gefäß **1** mit einer metallischen Gefäßwand **2** besteht und durch welches eine zu behandelnde Flüssigkeit **3** strömt (aus Übersichtsgründen durch Pfeile angedeutet). Die metallische und somit elektrisch leitende Gefäßwand **2** ist elektrisch mit einer Elektrode **4** verbunden. Darüber hinaus ist die Elektrode **4** an einen Rohrmittelleiter **5** elektrisch angeschlossen, der in der Rohrachse des Gefäßes **1** angeordnet ist und mit demselben (kathodischen) elektrischen Spannungspotential wie die Gefäßwand **2** beaufschlagt wird. Der Rohrmittelleiter **5** wird durch vier konzentrische und quer im Gefäß **1** sitzende Titanoxidkeramik-Scheiben **6** getragen, die jeweils durch einen äußeren Isolationsring **7** zur Gefäßwand **2** sowie durch einen inneren Isolationsring **9** elektrisch vom Rohrmittelleiter **5** entkoppelt sind. Die Isolationsringe **7, 9** sind entsprechend dem Rohrinne Durchmesser und der Größe der Titanoxidkeramik-Scheiben **6** dimensioniert, so daß sich ein strömungs- und druckstabiler Aufbau im Gefäß **1** ergibt.

Darüber hinaus sind axialsymmetrisch im Gefäß **1** ineinander gereiht Titanoxidkeramik-Ringe **10** angeordnet, die mechanisch mit den Titanoxidkeramik-Scheiben **6** verbunden sind und durch diese gehalten werden. Zur Positionierung besitzen die Titanoxidkeramik-Ringe **10** jeweils einen elektrisch isolierenden äußeren Abstandsring **11**. Eine in einer Isolationshülse **12** durch die Gefäßwand **2** geführte Elektrode **13** ist elektrisch mit den Titanoxidkeramik-Ringen **10** verbunden und beaufschlagt diese gegen die Gefäßwand **2** und den Rohrmittelleiter **5** mit einem anodischen Spannungspotential. Die Titanoxidkeramik-Ringe **10** besitzen (je nach Herstellungsverfahren) typischerweise einen

spezifischen elektrischen Volumenwiderstand zwischen  $1 \times 10^3$  und  $1 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ ; es können aber auch Werte unter  $100 \Omega \text{cm}$  erreicht werden. Der durch die Anode (Titanoxidkeramik-Ringe 10) fließende Gleichstrom wird entsprechend den Kontaminierungseigenschaften der belasteten Flüssigkeit 3 so eingestellt, daß im wesentlichen durch die katalytische Wirkung des Titanoxids nur atomarer Sauerstoff erzeugt wird, der wiederum Hydroxylradikale bildet und über mehrstufige Reaktionen eine Oxidation von organischen Verbindungen hervorruft. Dieser Elektrodenaufbau führt zu inhomogenen Feldern mit hohen Feldstärken, die tangential zur Fließrichtung der Flüssigkeit 3 verlaufen, woraus eine effiziente Durchdringung und Oxidation resultiert. Die Titanoxidkeramik-Scheiben 6 und die Titanoxidkeramik-Ringe 10 sind außerdem gezielt porös, so daß die Flüssigkeit 3 im Gefäß 1 durch diese hindurchströmt. Auf diese Weise wird die Oxidation mit einer gleichzeitigen Filtrierung der Flüssigkeit 3 bewirkt. Gemäß der Anzahl, dem Durchmesser, der Porenstruktur und den Stärken der verwendeten Titanoxidkeramik-Scheiben 6 und Titanoxidkeramik-Ringe 10 sowie in Abhängigkeit der fließenden Stromstärke kann der Flüssigkeitsdurchsatz und der Reinigungsgrad bestimmt werden.

Die Positionierung des Systems erfolgt durch Haltescheiben 8, z. B. aus Polyäthylen oder Polytetrafluoräthylen, die außerdem eine zusätzliche Filtrierwirkung besitzen können. Gleichmaßen könnten auch weitere (in Fig. 1 nicht dargestellte) Filtrier- bzw. Siebelemente im Anodenbereich des Gefäßes 1 angeordnet sein.

Die Anode der Filtrieroxidationseinheit zur Bildung atomaren Sauerstoffs in der Flüssigkeit 3 (elektrokatalytische Wirkung) besteht aus hochbeständiger und für sehr viele Einsatzzwecke geeigneter elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik (unterstöchiometrisches  $\text{TiO}_{2-x}$ ), das hinsichtlich seiner Materialeigenschaften, wie beispielsweise Festigkeit, Porosität, elektrische Leitfähigkeit, in einer geeigneten Auswahl hergestellt und typisiert werden kann. Dadurch ist ein in bezug auf die jeweilige Anwendung gezielt auswählbarer, dauerhaft beständiger und vor allem reproduzierbarer Einsatz der Filtrieroxidationseinheit möglich. Es ist deshalb auch vorteilhaft, wenn die Titanoxidkeramik-Ringe 10 in einer lösbaren Verbindung (aus Übersichtsgründen in Fig. 1 nicht dargestellt) befestigt werden und somit für verfahrensbedingte Prozessänderungen austauschbar sind. Die Reinigung der Filtrierelemente (die porösen Titanoxidkeramik-Scheiben 6 und Titanoxidkeramik-Ringe 10 sowie die siebartigen Isolationsringe 7 und Haltescheiben 8) erfolgt durch Druckerhöhung der Flüssigkeitsbewegung im Gegenstrom. Die Titanoxidkeramik ist hochtemperaturstabil sowie stahlbeständig und daher problemlos sterilisierbar.

In Fig. 2 ist die Filtrieroxidationseinheit (Gefäß 1) in einem Kreislaufsystem mit Prozeßsteuerung dargestellt. Die zu behandelnde Flüssigkeit 3 (vgl. Fig. 1) gelangt über ein Rohr 14 in ein Speichergefäß 15, aus dem es mit einer Pumpe 16 durch das Gefäß 1 gefördert wird. Die gereinigte Flüssigkeit wird über ein Rohr 17 entnommen bzw. über ein Rohr 18 in das Speichergefäß 15 rückgeführt. In den Rohren 14 und 17 sind Durchflußmengen-zähler 19, 20 angeordnet, die über elektrische Leitungen 21, 22 mit Eingängen einer Steuereinheit 23 in Verbindung stehen. In Abhängigkeit der Durchflußmengen ist es so möglich, über eine Leitung 24 die Pumpleistung der Pumpe 16 zu steuern sowie über eine an eine steuerbare Stromversorgung 25 angeschlossene Leitung 26 die elektrischen Kennwerte der elektrokatalytischen Oxidation im Gefäß 1 über Elektrodenzuleitungen 27, 28 für die Elektroden 4, 13 (vgl. Fig. 1) zu verändern.

Es ist, insbesondere für große Durchflußmengen, prinzipiell möglich (in der Zeichnung nicht dargestellt), mehrere

Filtrieroxidationseinheiten (Gefäß 1) parallel zu betreiben bzw. als Kaskade anzuordnen.

In Fig. 3 sind ausgewählte Beispiele für die geometrische Ausbildung der kaskadierten Titanoxidkeramik-Ringe 10 dargestellt. Fig. 3a zeigt die Ausbildung als einfache Ring- bzw. Scheibenform. In diesem Fall müssen mehrere kaskadierte (nach Darstellung von Fig. 3 übereinander liegende) Titanoxidkeramik-Ringe 10 (vgl. auch Fig. 1 mit nebeneinander gezeigter Aneinanderreihung) durch zusätzliche Elemente, beispielsweise die Fig. 1 gezeigten Abstandsringe 11 positioniert bzw. gehalten werden. Die Fig. 3b, 3c zeigen Titanoxidkeramik-Ringe 10 in napfartiger Ausführung mit unterschiedlichen Fügestrukturen, wie Nut, Einfassung, Konus, Phase, Wulst, Sicke etc. und entsprechend palfförmiger Gegenstücke zur Aufnahme anderer Titanoxidkeramik-Ringe 10. Auf Grund dieser Fügestrukturen, die vielfältige Formen annehmen können, greifen die zu kaskadierenden Titanoxidkeramik-Ringe 10 ineinander ein und fixieren bzw. lagestabilisieren sich damit. Es zeigen ohne daß die Fügestrukturen darauf beschränkt sind Fig. 3b die Ausbildung einer Ausdehnung 29 und eines Bundes 30, Fig. 3c oben und unten je eine Phase 31, Fig. 3d einen ringförmigen Einstich 32 und eine Ringschneide 33 sowie Fig. 3e Innen- bzw. Außenkegel 34, 35. Die Fig. 3f und 3g zeigen Beispiele für geometrische Formen zur Ausbildung der Anfangs- bzw. Endstücke, welche zur möglichst großflächigen Auflage an die in Fig. 1 dargestellten Titanoxidkeramik-Scheiben 6 angrenzen (mit Ober- bzw. Unterseite der in Fig. 3f bzw. 3g abgebildeten Titanoxidkeramik-Ringe 10) und damit eine Halterung und Positionierung der aneinandergereihten Titanoxidkeramik-Ringe 10 ermöglichen. Derartige Möglichkeiten zur Selbstpositionierung verbessern eine formschlüssige Kontaktierung und verringern damit auch die Gefahr punktförmiger Belastungen. Dies führt zu Druckbelastungen und zur Minderung von allgemein für Keramiken ungünstigen Biegebelastungen.

#### Bezugszeichenliste

- 1 Gefäß (Filtrieroxidationseinheit)
- 2 Gefäßwand
- 3 Flüssigkeit
- 4, 13 Elektrode
- 5 Rohrmittelleiter
- 6 Titanoxidkeramik-Scheiben
- 7, 9 Isolationsringe
- 8 Haltescheiben
- 10 Titanoxidkeramik-Ringe
- 11 Abstandsringe
- 12 Isolationshülse
- 14, 17, 18 Rohr
- 15 Speichergefäß
- 16 Pumpe
- 19, 20 Durchflußmengen-zähler
- 21, 22, 24, 26 Leitungen
- 23 Steuereinheit
- 25 Stromversorgung
- 27, 28 Elektrodenzuleitungen
- 29 Ausdehnung
- 30 Bund
- 31 Phase
- 32 Einstich
- 33 Ringschneide
- 34 Innenkegel
- 35 Außenkegel

1. Verfahren zur Behandlung von mit Mikroorganismen und Schadstoffen belasteten Flüssigkeiten, bei dem die Flüssigkeit einer elektrokatalytischen Wirkung von oxidischem Titan als Anode in einem Gefäß, dessen Gefäßwand eine elektrische Katode bildet, ausgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeit eine Anode aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik im Gefäß durch- bzw. umströmt und daß die Flüssigkeit gleichzeitig durch geeignete gewählte Porosität der Titanoxidkeramik und ggf. durch Siebwirkung von Elementen zu deren Halterung, Befestigung und/oder elektrischen Isolation filtriert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit Bereiche unterschiedlicher Größe, Form bzw. Porosität der Titanoxidkeramik durchströmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit zusätzliche Siebelemente im Gefäß durchströmt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit das Gefäß mit der Titanoxidkeramik als Anode laminar durchströmt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit das Gefäß mit der Titanoxidkeramik als Anode kontinuierlich in einem Kreislauf durchströmt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die filtrierende und/oder elektrokatalytischen Wirkung in Abhängigkeit der Durchflußmenge der Flüssigkeit durch das Gefäß gesteuert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit mehrere jeweils als selbständige Filtrieroxidationseinheiten wirkende Gefäße mit Anoden aus poröser elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik durchströmt.
8. Vorrichtung zur Behandlung von mit Mikroorganismen und Schadstoffen belasteten Flüssigkeiten, bei der zur elektrokatalytischen Behandlung der Flüssigkeit oxidisches Titan als Anode in einem von der Flüssigkeit durchströmten Gefäß angeordnet ist, dessen metallische Gefäßwand eine Katode bildet, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Anode mindestens ein strömungs- und drucksicher im Gefäß (1) angeordnetes ring- bzw. scheibenförmiges Anodenelement (10) aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik verwendet wird und daß Mittel (6, 7, 8, 10) vorgesehen sind, die gleichzeitig zur elektrokatalytischen Wirkung der Titanoxidkeramik eine Filtrierung der das Gefäß (1) durchströmenden Flüssigkeit (3) bewirken.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Filtrierung durch das mindestens eine ring- bzw. scheibenförmige Anodenelement (10) aus der kompakten und elektrisch leitfähigen Titanoxidkeramik realisiert werden.
10. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zur Filtrierung der Flüssigkeit (3) durch siebartige Elemente (6, 7, 8) für die Halterung, Befestigung und/oder elektrischen Isolation des mindestens einen Anodenelementes (10) realisiert werden.
11. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere ring- bzw. scheibenförmige Anodenelemente (10) aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik zur gezielten Bestimmung oder Änderung ihrer elektrokatalytischen und/oder filtrierenden Wirkung kaskadiert und einzeln aus-

tauschbar im Gefäß (1) angeordnet sind.

12. Vorrichtung nach Ansprüchen 8 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) jeweils gleiche Größe und Form aufweisen.
13. Vorrichtung nach Ansprüchen 8 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) jeweils unterschiedliche Größe und Form aufweisen.
14. Vorrichtung nach Ansprüchen 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) jeweils die gleiche für die Siebwirkung ursächliche Porosität aufweisen.
15. Vorrichtung nach Ansprüchen 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) jeweils unterschiedliche für die Siebwirkung ursächliche Porosität aufweisen.
16. Vorrichtung nach Ansprüchen 9 und 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) gradierte Porenstrukturen aufweisen.
17. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Anodenelemente (10) an sich bekannte und zur Positionierung und Lagestabilisierung gegenseitig ineinandergreifende Fügestrukturen (29-35), wie Nut, Einfräsung, Konus, Phase, Wulst, Sicke etc., aufweisen.
18. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Gefäß (1), dessen metallische Gefäßwandung (2) die Katode für die elektrokatalytische Wirkung bildet, rohrförmig aufgebaut ist, in dessen Innern das mindestens eine Anodenelement (10) aus kompakter und elektrisch leitfähiger Titanoxidkeramik axialsymmetrisch sowie elektrisch isoliert zur Gefäßwandung (2) angeordnet sind.
19. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zweck einer Kreislaufprozeßführung der Flüssigkeit (3) durch das Gefäß (1), beispielsweise bei Anwendungen in Kühlwasserkreisläufen, zumindest eine Pumpe (16) und ein Speichergefäß (15) vorgesehen sind.
20. Vorrichtung nach Ansprüchen 8 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß zum Zweck einer Prozeßsteuerung der filtrierenden und/oder elektrokatalytischen Wirkung mindestens ein Durchflußzähler (19, 20) vorhanden ist, der über eine Steuereinheit (23) mit der Pumpe (16) und/oder mit einer Stromversorgung (25) für die elektrokatalytischen Elektroden (4, 13) des Gefäßes (1) in Verbindung steht.
21. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine zusätzliche axialsymmetrische Katode (5) im Gefäß (1) vorgesehen ist.
22. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Gefäße (1) als selbständig wirkende Filtrieroxidationseinheiten parallel bzw. kaskadiert angeordnet sind.

---

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

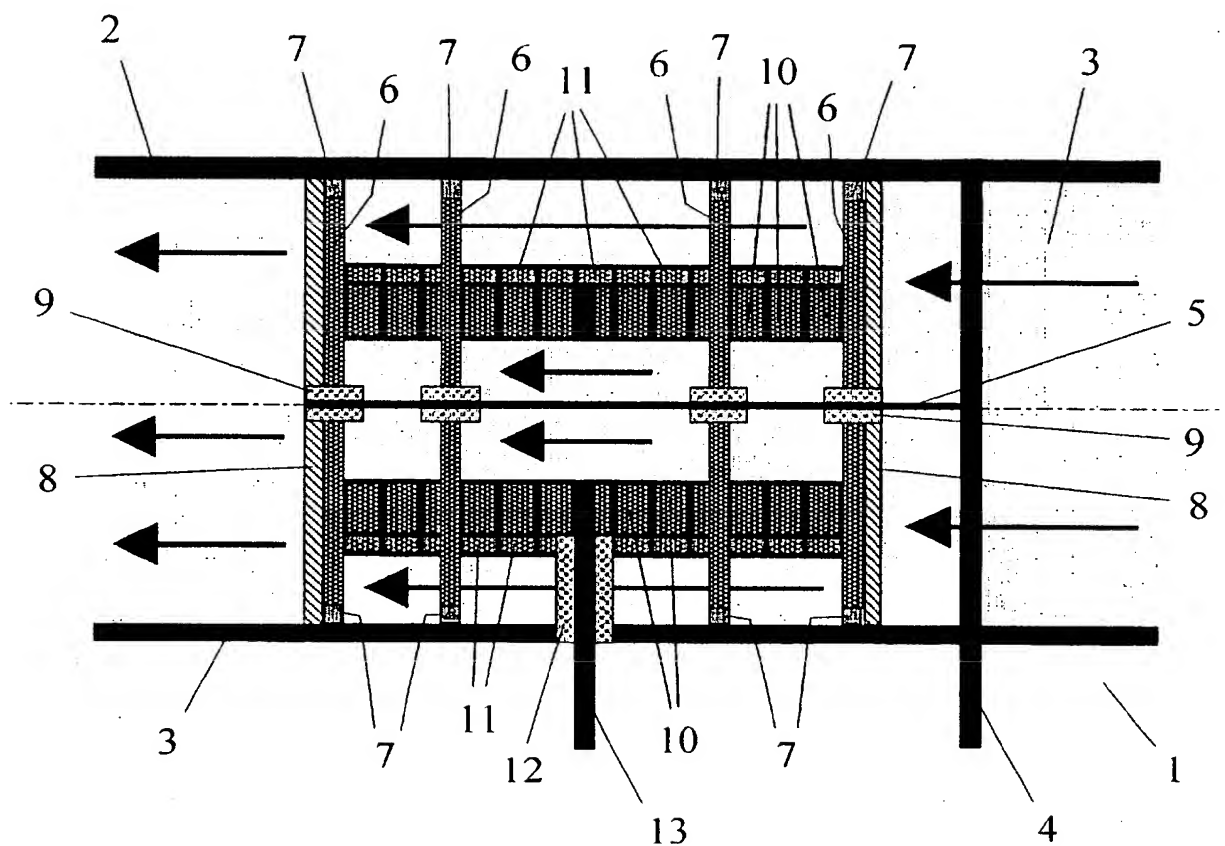


Fig. 1

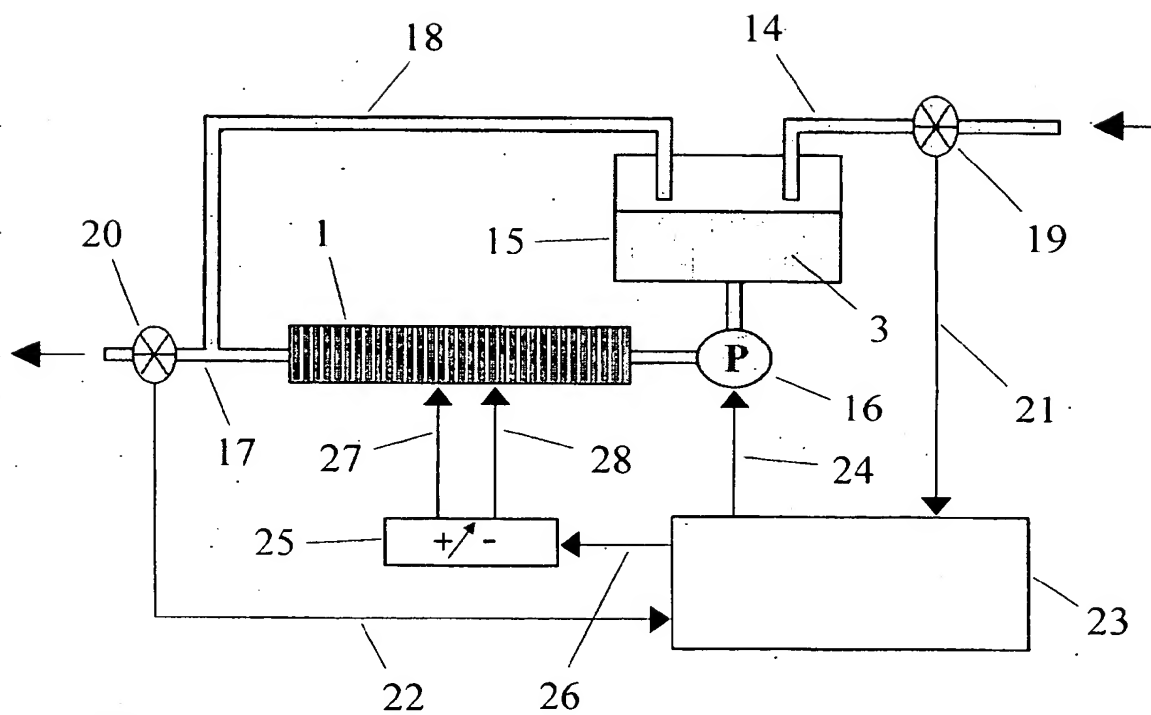
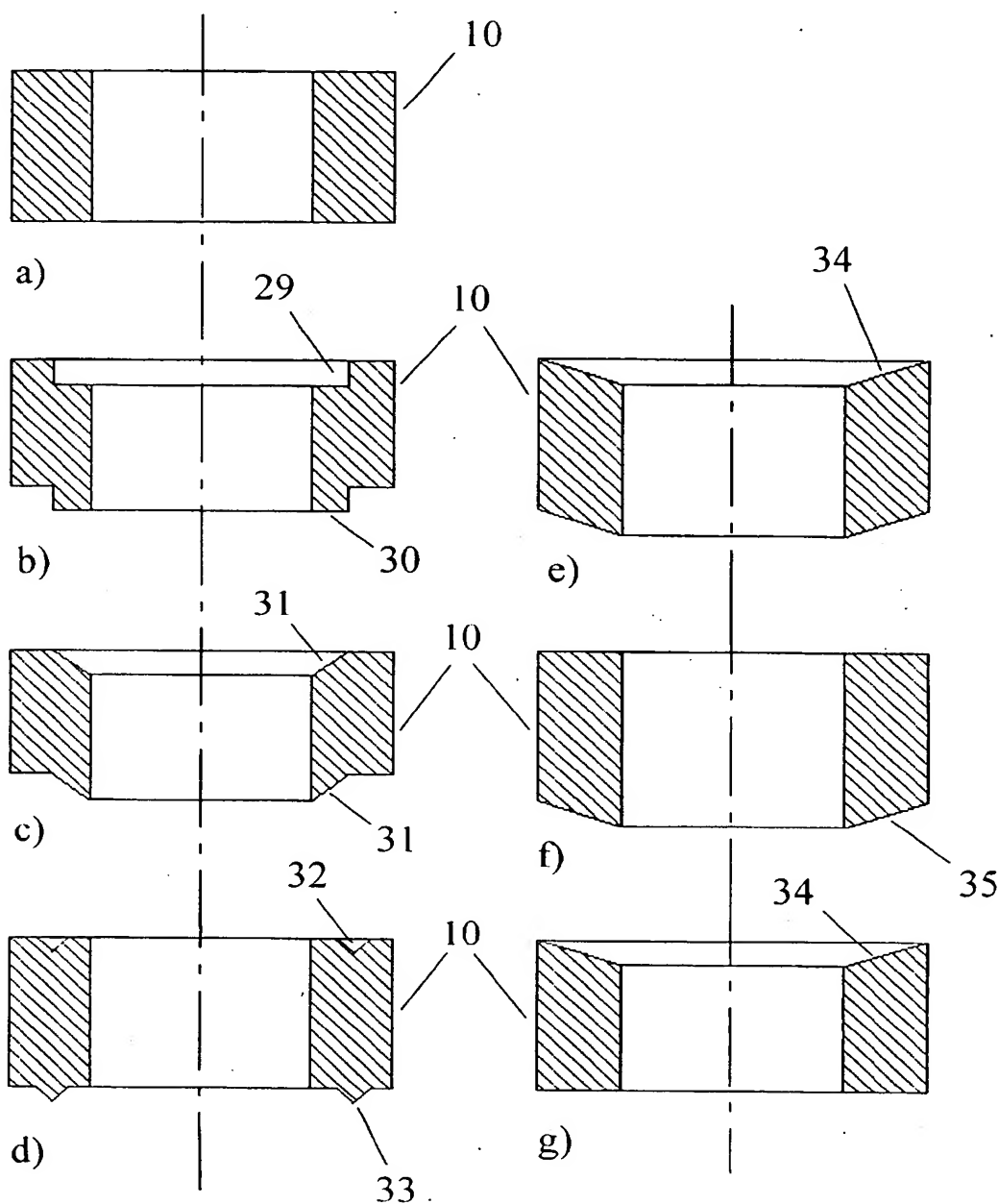


Fig. 2



**Fig. 3**